

PAT-NO: JP355139819A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55139819 A

TITLE: PURIFYING METHOD OF GAS CONTAINING CYANIDES
AND NITROGEN
OXIDES

PUBN-DATE: November 1, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKEUCHI, MASAHIITO

MATSUDA, SHINPEI

KATO, AKIRA

OKADA, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP54047234

APPL-DATE: April 19, 1979

INT-CL (IPC): B01D053/36, B01J023/70

US-CL-CURRENT: 423/239.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To reduce cyanides and NOx contents efficiently to be free from pollution, by allowing the gas containing cyanides and NOx to contact with a catalyst consisting essentially of oxide of Cr or Cu and Ti oxide at elevated temperature.

CONSTITUTION: Exhaust gas 1 is passed through a heat exchanger 2 and is introduced into a reactor 3 filled with catalyst consisting essentially of Ti oxide and Cr or Cu oxide. Cyanides and NO<SB>x</SB> in the exhaust

gas are
caused to react on said catalyst to reduce these harmful components
to be free
from pollution. When the temperature of exhaust gas 1 is low, the
exhaust gas
temperature is raised by means of an auxiliary burner using auxiliary
fuel 4
such as heavy oil. When the exhaust gas 1 contains combustible
substances such
as CO and hydrocarbons besides said components, the gas is introduced
into a
reactor 3' filled with a catalyst for complete oxidation, and the
combustible
substances in the gas are burnt completely to purify the gas.
Meanwhile, the
contact temperature within the reactor 3 may be 450°C or less in
the case
of Cr-Ti catalyst, or about 350°C or less in the case of Cu-Ti
catalyst.

COPYRIGHT: (C)1980, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-139819

⑪ Int. Cl.³
B 01 D 53/36
B 01 J 23/70

識別記号
庁内整理番号
7404-4D
6674-4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ シアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法

⑮ 特 願 昭54-47234

⑯ 出 願 昭54(1979)4月19日

⑰ 発 明 者 竹内将人
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 松田臣平
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 加藤明
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 岡田秀夫
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 中本宏

明 細 書

1 発明の名称 シアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法

2 特許請求の範囲

(1) シアン化合物及び窒素酸化物含有ガスを、クロム又は銅の酸化物及びチタン酸化物を主活性成分として含有する触媒と昇温下で接触させる工程を含むことを特徴とするシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法。

(2) 触媒が更に鉄、バナジウム及びマンガンからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を含有する特許請求の範囲第(1)項記載のシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法。

(3) シアン化合物及び窒素酸化物含有ガスが、更に炭化水素、一酸化炭素及び水素等の可燃性成分の1種以上及び(又は)酸素を含有する特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載のシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法。

(1)

(4) シアン化合物及び窒素酸化物含有ガスをクロム又は銅の酸化物及びチタン酸化物を主活性成分として含有する触媒と接触させ、次いで酸素の共存下完全酸化用触媒と接触させる特許請求の範囲第(1)項ないし第(3)項のいずれかに記載のシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法に関し、特に、シアン化合物及び窒素酸化物含有ガスを特定の触媒と接触させて該ガス中のシアン化合物及び窒素酸化物を効率良く低減、無害化しうるシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法に関する。

本発明の方法の対象となる排ガスは特に限定されるものではなく、例えば、アクリロニトリル製造プラント排ガス及び電気メッキ工場排ガス等を挙げることができ、このような排ガス中には、シアン化合物及び(又は)窒素酸化物が含まれ、そのほかに炭化水素、一酸化炭素及び

(2)

水素等の被酸化性(可燃性)成分が含まれている場合もあり、もちろん炭酸ガス、酸素、窒素及び水蒸気等が含まれている場合が多い。

シアン化合物及び窒素酸化物は非常に有毒であり、大気汚染を防止するためにこれらの有毒成分を低減、浄化する技術の確立が必要となっており、特にこれらの有毒成分を同時に処理できる方法の出現が望まれている。

従来、これらの排ガスを処理する方法の一つとして直接燃焼方式が採用されているが、この方法は大きな焼却設備を必要とし、床占有面積も大きい。又、700～1000℃の高温で操作する必要があり、建設費、運転費共に高く不経済である。又、被処理ガス中にシアン化合物が含まれている場合には、その一部又は全部が窒素酸化物に変換されてそのまま大気中に放出されてしまう。

又、他の方法として、酸素量をコントロールして還元性雰囲気中で白金系触媒の存在下又は非存在下においてシアン化合物及び窒素酸化物を

(3)

本発明は上記現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、シアン化合物及び窒素酸化物含有ガスを特定の触媒と接触させて該ガス中のシアン化合物及び窒素酸化物を効率良く低減、無害化しうるシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法を提供することである。

本発明の他の目的は、シアン化合物及び窒素酸化物含有ガスを触媒と接触させ、該ガス中の窒素化合物をシアン化合物により還元無害化するシアン化合物及び窒素化合物含有ガスの浄化方法を提供することである。

又、本発明の別の目的は、低温でかつ広い温度範囲にわたって高活性を示す触媒を提供することである。

又、本発明の更に他の目的は、シアン化合物及び窒素酸化物ならびに炭化水素、一酸化炭素及び水素等の可燃性成分の1種以上を含有するガスを触媒と接触させ、該ガス中の窒素酸化物をシアン化合物により還元無害化すると共に、該ガスを完全酸化用触媒と接触させ、該ガス中

(5)

浄化処理する方法が提案されているが(特開昭53-747号公報及び特開昭51-89869号公報参照)、このような方法は酸素量のコントロールが必要条件であり、対象となる排ガスはその組成により限界があり、又その組成が著しく変動する排ガスへの適用は困難であつた。

又、別の方法として、シアン化合物及び亜硝酸塩を含む固状物又は溶液に酸を加えてHCN及びNOxを発生させ、1400℃以下の温度で気相反応させる方法が提案されている。(特開昭51-40372号参照)しかし、この方法は、高温を必要とするという問題がある。

又、更に別の方法として、前記直接燃焼方式により排ガス中のシアン化合物を窒素酸化物に変換した後、該窒素酸化物をアンモニアにより接触還元して無害化する方法が提案されている(特開昭51-71871号公報参照)が、この方法においても直接燃焼方式の不利な点がすべて解決されるものではなく、新たに還元剤であるアンモニアの添加が必要となる。

(4)

の該可燃性成分を完全酸化、燃焼させるシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法を提供することである。

又、本発明の更に別の目的は、シアン化合物及び窒素酸化物ならびに炭化水素、一酸化炭素及び水素等の可燃性成分の1種以上そして更に該可燃性ガスに対し当量以上の酸素を含有するガスを触媒と接触させ、該ガス中のシアン化合物及び窒素酸化物を効率良く浄化するシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法を提供することである。

又、本発明の更に別の目的は、シアン化合物及び窒素酸化物ならびに炭化水素、一酸化炭素及び水素等の可燃性成分の1種以上及び(又は)酸素の他に硫黄化合物のような触媒の被毒成分を含有するガスを触媒と接触させ、該ガス中のシアン化合物及び窒素酸化物を効率良く低減、無害化し、しかも該被毒成分に対する触媒の耐久性を向上させることのできるシアン化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法を提供すること

(6)

とである。

本発明につき概説すれば、本発明のシアニ化合物及び窒素酸化物含有ガスの浄化方法は、シアニ化合物及び窒素酸化物含有ガスを、クロム又は銅の酸化物及びチタン酸化物を主活性成分として含有する触媒と昇温下で接触させる工程を含むことを特徴とするものである。

本発明によれば、クロム又は銅の酸化物及びチタン酸化物を主活性成分とする触媒を用いることにより、従来の直接燃焼方式の場合に比べて低い温度でシアニ化合物による窒素酸化物の還元反応及びシアニ化合物の分解反応が容易に進行する。この温度は本発明における触媒の組み合わせいかんにより、やや異なり、クロム-チタン系触媒の場合には約450℃以下、銅-チタン系触媒の場合には約350℃以下で十分である。そして又、その適用温度範囲も前者で約200～450℃、後者で約150～350℃と広く、しかも両者ともにその使用によりシアニ化合物及び窒素酸化物含有ガスを効率良く

(7)

浄化することができる。

又、本発明によれば、シアニ化合物及び窒素酸化物含有ガス（以下排ガスと略称する）中に、シアニ化合物及び窒素酸化物の数十倍モル以上（通常数倍）の酸素が含有されている場合においても、優先的にシアニ化合物と窒素酸化物の反応が進行して両成分を効率的に低減、無害化することができる。更に又、排ガス中にシアニ化合物が窒素酸化物よりも多く含有されている場合においても、本発明における触媒は特に優れたシアニ化合物の分解活性も併せて有しているため、過剰のシアニ化合物あるいはその酸化生成物である窒素酸化物が系外に放出される量が著しく抑制される。この際、銅-チタン系触媒の場合には反応温度が約400℃以上、クロム-チタン系触媒の場合にはそれが450℃以上になると、シアニ化合物の酸化に伴う窒素酸化物の生成が進行するようになるので、酸素が多量に共存する排ガスを処理する場合に、反応温度を350℃以下、望ましくは約200～

(8)

300℃にするのがよい。

又、本発明における触媒は、排ガス中の各種成分による被毒を受け難く、特に SO_2 及び SO_3 等の硫黄化合物に対する耐被毒性が強く、長期にわたつてその触媒活性を維持することができ、それにより各種のガスを直接的に接触、処理することができる。

本発明により排ガスを処理する場合、排ガス中に含まれるアセトニトリル、アクリロニトリル及びシアニ化水素のようなシアニ化合物は、主としてNO及び NO_2 のような窒素酸化物(NO_x)に対して0.5～5倍モル程度、望ましくは1～2倍モル存在することが適当である。

又、本発明において、導入される排ガスの空間速度（NTP換算、空塔基準、以下 \bar{V} と略称する）は、1,000～5,000 h^{-1} 、望ましくは2,000～3,000 h^{-1} の範囲で効率良くシアニ化合物及び窒素酸化物を反応させてそれらを低減、無害化することができる。又、本発明における反応圧力は特に限定されないが、太

(9)

気圧前後で実施するのが通例である。

本発明における触媒は、クロム又は銅及びチタンを、触媒調製終了時にその一部又は全部を酸化物の形態で含有し、チタン-クロム系触媒においては、チタンとクロムの原子比がチタン1に対してクロム0.005～1.0、望ましくは0.02～0.25の範囲内の比率、チタン-銅系触媒においては、チタンと銅の原子比がチタン1に対して銅0.02～1.0、望ましくは0.05～0.65の範囲内の比率で含有するものが適当である。

本発明においては、触媒の主活性成分であるクロム又は銅の酸化物及びチタンの酸化物に、第三成分として、鉄、バナジウム、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン、スズ、セリウム、ランタン及びビスマス等の金属の酸化物の少量を添加することができ、特に、鉄、バナジウム及びマンガンからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を第三成分として含有させることにより、シアニ

(10)

化合物による窒素酸化物の還元反応活性を向上させ、適用反応温度範囲を広くすることができる。

本発明における触媒の調製は、混練法、沈殿法及び含浸法等通常利用されている方法により行なうことができるが、なるべく触媒活性成分が均質かつ緊密に混合される方法が適切である。又、触媒の成形法としては、通常の押出成形法、打錠成形法及び転動造粒法等の任意の成形法を採用することができる。

本発明においては、前記触媒活性成分にシリカ及びアルミナ等の担体成分を添加して使用することもできるが、この場合には、触媒活性成分であるクロム又は銅及びチタンならびに前記第三成分がよく混合された状態で担体に担持されていることが触媒活性及び安定性の面から適当である。触媒活性及び耐毒性特に耐硫酸化合物性の点から、担体の添加量はチタン酸化物と当量もしくはそれ以下にすることが望ましい。

本発明における触媒中のチタン原料としては、

(11)

酸化チタン、加熱により酸化チタンを生成するチタン酸 ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、四塩化チタン、硫酸チタン及び硫酸チタニル (TiOSO_4) 等を用いることができ、又、四塩化チタン及び硫酸チタン等の水溶液をアンモニア水、水酸化アルカリ及び炭酸アルカリ等で中和して沈殿を生成させた原料を用いることができる。更に又、チタニウムテトライソプロポキシドのような有機チタン化合物を出発原料とすることができる。

800℃以上の高温で焼成したルチル型あるいはアナターゼ型酸化チタンを用いて触媒を調製した場合、その浄化性能は十分ではないが、このような高温で処理した酸化チタンでもこれを熱酸硫酸等で処理して酸化チタン粒子の一部又は全部を硫酸チタン等に変えることによつて、より高活性の触媒を調製することができる。

一方、クロムの原料としては、硝酸クロム、塩化クロム及び酢酸クロム等の各種塩類又は酸化クロムのような酸化物が用いられ、銅の原料としては、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅一銅、塩化

(12)

第二銅、酢酸銅、ギ酸銅のような各種塩類又は酸化第一銅及び酸化第二銅のような酸化物を用いることができる。又、両者の硝酸塩、硫酸塩及び塩化物等の水溶液を水酸化アルカリ及び炭酸アルカリ等で中和して沈殿させた水酸化物も好適な出発原料とすることができる。

上記したように、クロム又は銅の酸化物及びチタンの酸化物を主活性成分とする触媒がシアン化合物による窒素酸化物の還元反応に対して優れた性能を発揮することを明らかにしたことにより、シアン化合物及び窒素酸化物を含有する各種のガスの浄化に対して有効な方法を提供することができるに至つたものである。

もちろん、対象となる排ガス中にシアン化合物あるいは窒素酸化物のいずれか一方のみを含有する場合もありうるが、その場合においても、例えばシアン化合物のみを含有する排ガスについても本発明の方法にしたがつて十分に浄化処理することができ、一方例えば窒素酸化物のみを含有する排ガスについてはシアン化合物を二

(13)

次的に添加して本発明の方法を実施することができる。

本発明の最も重要な特徴である前記触媒は、シアン化合物及び窒素酸化物の他に、炭化水素、一酸化炭素及び水素等の可燃性成分の1種以上を含有するガスに対しても、そして多量の酸素の共存下においてさえも、優先的にシアン化合物及び窒素酸化物の反応を進行させることができるので、前記の触媒上で上記のガス中のシアン化合物及び窒素酸化物を低減、無害化した後に、後段に設置した完全酸化用触媒上で上記ガス中の可燃性成分を完全酸化（触媒燃焼）させてガスを浄化することができる。

本発明は、(1) 直接燃焼方式に比べて低濃度効率よく排ガスを浄化することができる、(2) 可燃性成分を含有する排ガスの浄化においても、シアン化合物及び窒素酸化物の反応が優先するため低NOx化が実現できる、(3) 排ガス中の可燃性成分の触媒燃焼に伴つて発生する熱エネルギーを有効に回収できる等の利点を有してい

(14)

る。

次に、本発明を、シアン化合物及び窒素酸化物の他に一酸化炭素ならびにプロパン、プロピレン、エタン、エチレン及びエタン等の炭化水素を含有するアクリロニトリル製造プラント排ガスを例にとり、図面を参照して説明する。

図面は本発明を実施する装置の一具体例を示した系統概略図であり、1は排ガス、2は熱交換器、3は第1反応器、3'は第2反応器、4は補助燃料、5は助燃バーナ、6は二次空気を示す。排ガスの組成の一例を下記に示す。

NO	200 ppm
CH ₃ CN	200 ppm
CH ₃ CHOH	50 ppm
HON	10 ppm
CO	1.9 %
C ₁ ~ C ₃ 炭化水素	1.5 %
O ₂	1.5 %

この排ガス中には、この他に炭酸ガス、窒素及び水分等が含まれている。

(15)

る場合には、排ガス1に二次空気6を添加する必要がある。可燃性成分に対する酸素量は完全酸化反応量論量以上、望ましくはその1.1倍以上になることが適当である。二次空気6は、排ガス1に予め添加して上記の処理に供することができ、又、反応器3と反応器3'の中間部に添加することでもできる。

反応器3'に充填した完全酸化用触媒としては、排ガスの性状によつては周知の触媒を使用することができるが、硫黄酸化物のような被毒成分を含有するダーティガスを対象とする場合には、特に白金のような貴金属系チタニア触媒を好適に使用することができる。

このようにして、反応器3の出口ガスを反応器3'に流通させることにより、酸化反応に伴う発熱が起り、反応器3'の温度が排ガス1の場合約600℃に上昇する。反応器3'の出口ガスと排ガス1又は排ガス1に二次空気6を添加したガスを熱交換器2で熱交換させることにより、反応器3に導入する排ガス1（単独もしくは二

(17)

排ガス1を、熱交換器2を経て、実質的にチタン酸化物及びクロム（又は銅）酸化物を主活性成分とする触媒を充填した反応器3に導入し、反応器3内の触媒上で排ガス中のシアン化合物と窒素酸化物を反応させることにより、それらの有害成分を低減、無害化することができる。

排ガス1の温度が低い場合には、LFO、灯油及び重油等の補助燃料4を用いる助燃バーナ5により排ガス1の温度を上記反応が進行しうる温度（例えば200℃）まで上昇させた後に上記反応器3に導入する。

排ガス1のように一酸化炭素及び炭化水素等のような可燃性成分が共存する場合には、上記反応器3の後段に完全酸化用触媒を充填した反応器3'を設置し、反応器3よりの出口ガスを反応器3'に導入することにより、そのガス中の可燃性成分を完全燃焼させて浄化することができる。

排ガス1のように可燃性成分の完全燃焼に必要な酸素量に比べてその酸素含有量が不足であ

(16)

次空気6の混入されたガス）を所定温度例えば200℃にすることができる。このような場合には、助燃バーナ5の稼動はスタートアップ時においてのみ必要となる。熱交換器2を経た反応器3'の出口ガスは、熱エネルギー回収設備等により冷却した後大気中に放出される。熱エネルギー回収設備は、熱交換器2の前に設置することでもでき、この場合反応器3'の出口ガスは、熱エネルギー回収設備を経て排ガス1（単独もしくは二次空気6の混入されたガス）と熱交換器2で熱交換される。

以上説明したように、本発明によれば、シアン化合物及び窒素酸化物の他に一酸化炭素及び炭化水素のような可燃性成分が含まれている排ガスでもこれを効率良く浄化することができ、本発明の方法の効果をいかに発揮することができる。

次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。

(18)

実施例 1

メタチタン酸〔 $\text{TiO}(\text{OR})_3$ 〕のスラリーを TiO_2 として216g秤取し、これに無水クロム酸(CrO_3)30gを添加してライカイ機で約3時間、十分に攪式混練した。得られた混合物を約120℃で10時間乾燥後、60メッシュパスの粒度の顆粒にし、2重量%のグラフアイトを加え、更に水を加えて水分量約5重量%に調整した後、成形圧力500 kg/cm^2 で直径5mm、高さ5mmの大きさに打錠成形した。得られた成形品を500℃で4時間焼成する。このようにして得られた触媒はチタン及びクロムを酸化物の形態で含有し、原子比で $\text{Ti}:\text{Cr}=9:1$ の比率を有する。

この触媒24mmを内径30mmの石英製反応管に充填し、下記組成のガスを空間速度(8V)10000 h^{-1} で触媒層に供給し、アセトニトリルによるNOの還元反応を行なった。

NO 200 ppm
 CH_3CN 400 g

(19)

メタチタン酸スラリーを TiO_2 として240g秤取し、塩化白金酸(H_2PtCl_6)水溶液(10gPt/100ml)5mlを水に希釈した後上記スラリーに添加し、以下実施例1と同様の方法で攪式混練、乾燥、顆粒化、打錠成形及び焼成を行なつて、直径5mm、高さ5mmの触媒を得、これを水素気流中、450℃で3時間還元して最終触媒を得た。この触媒は0.21重量%白金-チタニア触媒である。

この触媒を用い、実施例1と同様にしてアセトニトリルによるNOの還元反応を行なった。得られた結果を下記第1表に示す。

第 1 表

反応温度 (℃)	NO 還 元 率 (%)		
	実施例1	実施例2	比較例1
150	105	370	0
200	280	660	460
250	545	825	705
300	755	810	170
350	870	380	910
400	930	50	1520
450	500	—	—

(21)

O_2 5 g
 CO_2 12 g
 H_2O 12 g
 N_2 残部

NOの測定は、ケミルミネッセンス方式のNOx分析計を用いて測定し、NO還元率は次式により求めた。

$$\text{NO還元率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{出口NO}}{\text{供給したNO}}\right) \times 100$$

得られた結果を下記第1表に示す。

実施例 2

無水クロム酸(CrO_3)30gの代わりに硝酸銅〔 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〕725gを用いた以外は実施例1と全く同様にして触媒を調製した。この触媒はチタン及び銅を酸化物の形態で含有し、原子比で $\text{Ti}:\text{Cu}=9:1$ の比率を有する。

この触媒を用い、実施例1と同様にしてアセトニトリルによるNOの還元反応を行なった。得られた結果を下記第1表に示す。

比較例 1

(20)

第1表から明らかなように、反応温度による差異はあるが、本発明における触媒を使用した場合良好な還元率が得られる。

実施例 3

四塩化チタン(TiCl_4)484gを蒸留水約1gに溶解した。これを5Nアンモニア水で中和して沈殿を生成させ、生成した沈殿をデカンテーションにより十分に洗浄後ろ過した。硝酸クロム〔 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〕120gを溶解した水溶液及びメタバナジウム酸アンモニウム(NH_4VO_3)17.5gをシユウ酸約20gと共に溶解した水溶液を上記沈殿に加え、ライカイ機で約3時間十分に攪式混練した。得られた混合物を約140℃で5時間乾燥後、60メッシュパスの粒度の顆粒とし、2重量%のグラフアイトを加え、更に水を加えて水分量約5重量%に調整した後、直径5mm、高さ5mmの大きさに打錠成形した。得られた成形品を550℃で3時間焼成した。得られた触媒は、チタン、クロム及びバナジウムを酸化物の形態で含有し、原子

(22)

比で $Ti : Or : V = 85 : 10 : 5$ の比率を有する。

この触媒を用い、下記組成のガスを用いた以外は実施例1と同様にしてアセトニトリルによるNOの還元反応を行なった。得られた結果を下記第2表に示す。

NO	200 ppm
CH ₃ OH	500 ppm
SO ₂	500 ppm
SO ₃	200 ppm
O ₂	5 %
CO ₂	12 %
H ₂ O	12 %
N ₂	残部

比較例2

実施例3と同様の方法で得られたチタンの水酸化物の沈殿に、硝酸鉄12.1gを溶解した水溶液及びメタバナジン酸アンモニウム17.5gをシュウ酸約2.0gと共に溶解した水溶液を加え、以下実施例3と同様にして触媒を調製した。

(23)

実施例3における硝酸クロム12.0gの代わりに硝酸銅[$Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$]7.25gを用い、かつ他の金属成分として硝酸鉄[$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]6.1g、メタバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)17.5gにシュウ酸約2.0gを添加したもの及び硝酸マンガン[$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]4.3gを用い、その他は実施例3の調製方法に準じて、3種類の触媒を調製した。それぞれの触媒の前記原子比は、 $Ti : Cu : Fe = 85 : 10 : 5$ 、 $Ti : Cu : V = 85 : 10 : 5$ 、 $Ti : Cu : Mn = 85 : 10 : 5$ の比率を有する。

これらの触媒を用い、実施例2に示した組成のガスを用い、実施例1と同様にしてアセトニトリルによるNOの還元反応を行なった。得られた結果を下記第3表に示す。

(25)

この触媒はチタン、鉄及びバナジウムを酸化物の形態で含有し、原子比で $Ti : Fe : V = 85 : 10 : 5$ の比率を有する。

この触媒を用い、実施例3におけるものと同じ組成のガスを用いた以外は実施例1と同様にしてアセトニトリルによるNOの還元反応を行なった。得られた結果を下記第2表に示す。

第2表

反応温度 (℃)	NO還元率 (%)	
	実施例5	比較例2
200	430	155
250	725	375
300	865	430
350	915	-320
400	865	-1260

第2表から明らかなように、反応温度による差異はあるが、本発明による触媒を使用した場合、良好なNO還元率が得られる。

実施例4～6

(24)

第3表

反応温度 (℃)	NO還元率 (%)		
	実施例4	実施例5	実施例6
250	850	905	930
300	930	915	790

第3表から明らかなように、反応温度による差異はあるが、本発明による触媒を使用した場合、良好なNO還元率が得られる。

実施例7

実施例1と同じ触媒を用い、実施例3に示した組成のガスを用いて、反応温度300℃、 $875000h^{-1}$ の条件で、アセトニトリルによるNOの還元反応を行ない、触媒の耐久性を調べた。実験方法は実施例1の方法に準拠した。得られた結果を下記第4表に示す。

比較例3

硝酸アルミニウム[$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]10.13gを蒸留水約1gに溶解する。これを5Nアンモニア水で中和して沈殿を生成させる。生じた

(26)

沈殿をデカンテーションで十分に洗浄後濾過する。これに無水クロム酸30gを添加し、水を加えてライカイ機で約5時間十分に湿式混練する。以下実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この触媒はアルミニウム及びクロムを酸化物の形態で含有し、原子比でAl:Cr=9:1の比率を有する。

この触媒を用い、その他は実施例7と同じ条件で、アセトニトリルによるNOの還元反応を行ない、触媒の耐久性を調べた。得られた結果を下記第4表に示す。

第4表

反応時間 (時)	NO 還元率 (%)	
	実施例7	比較例5
初期	920	745
50	905	720
100	895	580
150	905	495
200	900	430

(27)

練した。以下実施例1と同様の方法により触媒を調製した。得られた触媒は、アルミニウム及び銅を酸化物の形態で含有し、原子比でAl:Cu=9:1の比率を有する。得られた結果を下記第5表に示す。

第5表

反応時間 (時)	NO 還元率 (%)	
	実施例8	比較例4
初期	945	680
50	950	550
100	935	485
150	935	435
200	935	405

第5表から明らかなように、本発明における触媒がNO_x及びSO_xに対し優れた耐久性を有している。

実施例9

図面を参照して、第1反応器5に実施例1における触媒24gを充填し、第2反応器3'に比

(29)

第4表から明らかなように、本発明における触媒がNO_x及びSO_xに対し耐久性に優れている。
実施例8

実施例2と同じ触媒を用い、下記組成のガスを用いて、反応温度250℃、875000h⁻¹の条件でアクリロニトリルによるNOの還元反応を行ない、触媒の耐久性を調べた。

NO	200 ppm
OH ₂ CHON	400 ppm
SO ₂	200 ppm
SO ₃	500 ppm
O ₂	3 %
N ₂	残部

得られた結果を下記第5表に示す。

比較例4

硝酸アルミニウム1015gを蒸留水約1gに溶解し、これを5Nアンモニア水で中和した、生成した沈殿をデカンテーションで十分に洗浄後濾過した。これに硝酸銅725gを添加し、水を加えてライカイ機で約5時間十分に湿式混

(28)

比較例1における触媒8gを充填し、下記に示す組成のガスの浄化試験を行なつた。

NO	200 ppm
OH ₂ CHON	500 %
O ₂ H ₂	10 %
O ₂	10 %
N ₂	残部

第1反応器5及び第2反応器3'の温度を外部加熱炉(電気炉)で300℃に設定し、上記ガスを240ml/時の流速で第1反応器5に供給し、更に第2反応器3'に流通させた。

第1反応器5の入口及び出口、第2反応器3'の出口のガス分析結果を下記第6表に示す。

なお、アセトニトリル及びプロパンはPID (Flame Ionisation Detector) ガスクロマトグラフを用いて測定した。

(30)

第 6 表

ガス成分	ガス濃度 (ppm 又は%)		
	第1反応器入口	第1反応器出口	第2反応器出口
NO	200	30	25
OH ₂ CN	300	20	< 1
O ₂ H ₂ [*]	1.0	0.05	< 0.1

第6表から明らかなように、いずれのガス成分も著しく減少している。

実施例10

図面を参照して、第1反応器3に実施例2の触媒24mlを充填し、第2反応器3'に比較例1の触媒8mlを充填して、下記に示す組成のガスの淨化試験を行なった。

NO	400 ppm
OH ₂ CN	640 ppm
O ₂ H ₂	1.0 %
O ₂	1.0 %
N ₂	残部

第1反応器3及び第2反応器3'の温度を250
(31)

℃に設定し、上記ガスを240ml/時の流速で第1反応器3に供給し、更に第2反応器3'に流通させた。

第1反応器3の入口及び出口、第2反応器3'の出口のガス分析結果を下記第7表に示す。

なお、アセトニトリル及びプロパンの分析は前記FIDガスクロマトグラフにより測定した。

第 7 表

ガス成分	ガス濃度 (ppm 又は%)		
	第1反応器入口	第1反応器出口	第2反応器出口
NO	400	40	29
OH ₂ CN	640	12	< 1
O ₂ H ₂ [*]	1.0	0.05	< 0.1

第7表から明らかなように、いずれのガス成分も著しく減少している。

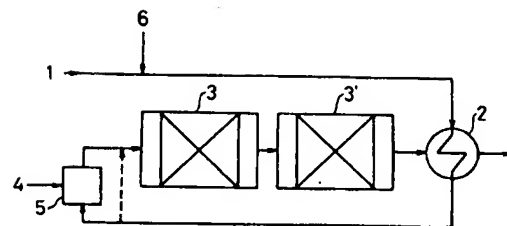
以上説明したように、本発明によれば、シアン化合物及び窒素酸化物その他の各種化合物を含有するガスを低温下に特定の触媒と接触反応させて該ガス中のシアン化合物及び窒素酸化物
(32)

等を効率良く低減、無害化し、しかも該ガス中に硫黄化合物のような触媒の被毒成分が存在してもそれに対し耐久性の高い触媒を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明を実施する装置の一具体例を示した系統略図である。

- | | |
|-------------|--------------|
| 1 ... 排ガス | 2 ... 熱交換器 |
| 3 ... 第1反応器 | 3' ... 第2反応器 |
| 4 ... 補助燃料 | 5 ... 助燃バーナ |
| 6 ... 二次空気 | |



特許出願人 株式会社日立製作所
代理人 中 本 宏